第 28 卷 第 3 期 2016年 5 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.3 May 2016

一种咪唑啉类缓蚀剂的合成及其缓蚀性能评价

任 帅 陈 旭 马贵阳 赵 阳 王海燕

辽宁石油化工大学石油天然气工程学院 抚顺 113001

摘要：实验以1-甲基咪唑、1，4-丁烷磺内酯和浓硫酸为原料合成咪唑类缓蚀剂。采用失重法和电化学方法研究该缓蚀剂浓度以及腐蚀溶液温度对X100管线钢在5% (质量分数) HCl溶液中缓蚀性能的影响。结果表明：该缓蚀剂为混合型缓蚀剂，同一温度条件下，缓蚀效率随着浓度的增加而增加，同一浓度条件下，缓蚀效率则随着温度升高而降低。为了进一步阐述缓蚀剂吸附机理，对腐蚀活化能及相关热力学参数如焓 (H)、熵 (S)、吸附平衡常数 (K_{ads}) 和标准自由能 (G_{ads}) 进行了计算，结果表明该缓蚀剂在X100表面为物理吸附。

关键词：咪唑啉 缓蚀剂 X100钢 温度 浓度

中图分类号：TG174 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495(2016)03-0199-07

Synthesis Corrosion Inhibition Performance of a New Imidazoline Inhibitor

REN Shuai, CHEN Xu, MA Guiyang, ZHAO Yang, WANG Haiyan

College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract: A new imidazoline inhibitor was synthesized using 1-methylimidazole, 1,4-butane sultone and concentrated sulfuric acid as raw materials and then of which the corrosion inhibition on X100 pipeline steel in 5%HCl was examined by means of weight loss method and electrochemical technology. The results showed that the inhibitor is a mixed type inhibitor. The inhibition efficiency increased with the increasing inhibitor concentration, while decreased with the increase of temperature. The activation energy of corrosion and the relevant thermodynamic parameters such as enthalpy, entropy, adsorption equilibrium constants and standard free energy *ect* were acquired so that to reveal the mechanism of corrosion inhibition. The results showed that the corrosion inhibitor was physically adsorbed on the X100 steel surface.

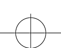
Key words: imidazoline, corrosion inhibitor, X100 steel, temperature, concentration

1 前言

近些年随着管线运行压力的不断提高，导致管道腐蚀现象十分突出，从而造成的安全事故和环境污染不仅给行业本身带来了巨大的经济损失，而且给人身安全造成威胁[1,2]。X100作为高钢级管线钢，其研发已取得成功，尽管现阶段并未大规模地投入使用，但由于其具有较好的力学性能，X100高钢级管线钢必将成为国内外管道用钢的发展趋势。因此，研究对X100有高效缓蚀作用的缓蚀剂是有必要的。添加缓蚀剂作为一种经济高效的防腐手段，已越来越多地被应用于石油行业中，并且发挥着重要的作用。近年来，随着人们环保意识的增强，所以新型缓蚀剂的研究正向高效、多功能、无公害的目标发展[3,4]，其中咪唑啉类缓蚀剂以其高效、低毒、绿色等特点，成为当下研究的热点[5]。

本文以1-甲基咪唑、1，4-丁烷磺内酯和浓硫酸为原料，用乙醚洗涤合成1-甲基-3 (4-硫酸基丁基)咪唑硫酸盐缓蚀剂。采用失重法和电化学方法，研

定稿日期：2015-08-24
基金项目：国家自然科学基金项目(51201009)和辽宁省自然科学基金项目(2013020078)资助
作者简介：任帅，男，1989年生，硕士生
通讯作者：陈旭，E-mail：cx0402@sina.com，研究方向为金属材料腐蚀与防护
DOI：10.11903/1002.6495.2015.216



究了温度和浓度对该缓蚀剂在5%盐酸溶液中X100管线钢缓蚀作用的影响，并利用Arrhenius公式和其演变过渡式计算腐蚀过程中的活化能和其他相关热力学参数。

2 实验方法

参照文献[6,7]制备本文所用缓蚀剂，具体步骤：在无任何溶液的条件下，在100 mL圆底烧瓶 (不锈钢杯) 中加入等物质量的1-甲基咪唑和1，4-丁烷磺内酯，在40 ℃下加热搅拌3 d，反应结束后，将得到的白色固体用乙醚洗涤除去非离子残余物并进行真空干燥得到高纯度的两性盐1-甲基-3-(4-硫酸基丁基)咪唑盐。向该两性盐中加入等摩尔的浓硫酸，然后于80 ℃下搅拌反应6 h，将得到的离子液体用乙醚洗涤3次后进行真空干燥 (100 ℃，660~1580 Pa)，即可得到酸性离子液体 $[(CH_2)_4SO_3HMIm][HSO_4]$ (316.3 g/mol)。反应式见图1。

实验试样采用X100管线钢，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.05，Si 0.25，Mn 1.83，S 0.002，P 0.08，Al 0.02，Nb 0.10，Ni 0.23，Cu 0.21，Ti 0.018，Fe余量。线切割试样尺寸为2 cm×1 cm×0.2 cm，工作面积为1 cm^2，背面点焊引出Cu导线，其余部分用环氧树脂密封。实验前试样表面依次用60#至2000#水砂纸逐级打磨，随后经过纯水、丙酮、无水乙醇去污并干燥后用分析天平 (精度0.1 mg) 称重。实验所用

图1 缓蚀剂的合成反应

Fig.1 Synthesis reaction of inhibitor

的腐蚀介质为5%的HCl溶液。分别在20，40和60 ℃恒温条件下，将称重后的X100试样放入加有不同缓蚀剂浓度 (0.01，0.03和0.05 mol/L) 的腐蚀介质中浸泡7 d，试样取出后用除锈液清洗，吹干后称重，由试样的失重量计算得到腐蚀速率和缓蚀效率。

电化学实验在Zahner IM6e电化学工作站上完成。采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为铂电极，工作电极为X100管线钢。电化学阻抗测试使用频率范围是 10^{-1}~10^5 Hz，正弦波电位幅值为10 mV，用ZSimpWin软件拟合阻抗数据。极化曲线的扫描电位为−0.3~1.6 V (*vs* OCP)，扫描速率为0.333 mV/s。

3 实验结果

3.1 失重法测试结果

不同温度条件下，X100管线钢在不同浓度的缓蚀剂中失重结果见表1。根据失重法测试数据计算缓蚀率IE[8]：

$$IE = \frac{W^0_{corr} - W_{corr}}{W^0_{corr}} \times 100\% \qquad (1)$$

式中，W^0_{corr}，W_{corr}分别表示未加入和加入缓蚀剂的酸溶液中试样的失重速率 ($mg\cdot cm^{-2}\cdot h^{-1}$)。

从表1中数据结果可以看出，同一温度下，缓蚀率 (IE) 随着缓蚀剂浓度的增加而增大。但随着温度的升高 (20~60 ℃)，该缓蚀剂的缓蚀率逐渐减小，这个可能是由于高温使缓蚀剂在钢表面脱附造成的。

3.2 极化曲线

在不同温度条件下，向5%HCl溶液添加不同浓度缓蚀剂测得的极化曲线如图2。可以看到：随着

表1 失重法所测得腐蚀速率及缓蚀率

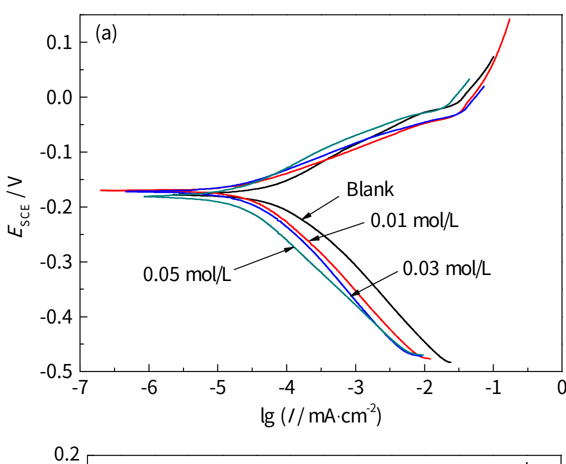
Table 1 Corrosion rate and inhibition efficiency obtained from mass loss measurements

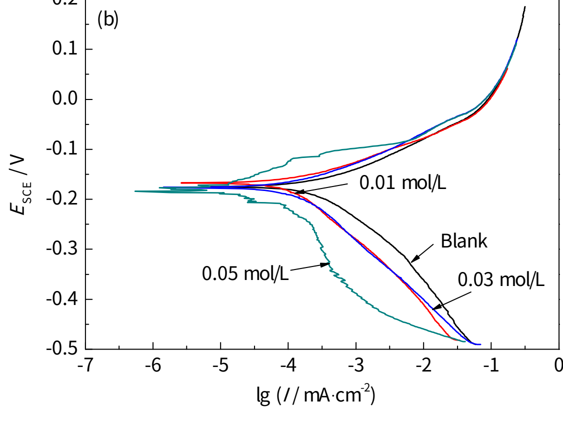
Temperature / K	Concentration / ($mol\cdot L^{-1}$)	Mass loss / mg	W_{corr} / ($mg\cdot cm^{-2}\cdot h^{-1}$)	IE / %
293	0	31.6	0.0495	---
	1×10^{-2}	14.6	0.0241	51.3
	3×10^{-2}	14.1	0.0217	56.2
	5×10^{-2}	11.2	0.0175	64.6
313	0	234.1	0.3664	---
	1×10^{-2}	158.6	0.2261	38.3
	3×10^{-2}	123.4	0.1913	47.8
	5×10^{-2}	95.3	0.1423	61.2
333	0	692.7	1.1029	---
	1×10^{-2}	556.2	0.8895	19.3
	3×10^{-2}	402.8	0.6271	43.1
	5×10^{-2}	280.4	0.4365	60.4

缓蚀剂浓度的增大，自腐蚀电位和阳极极化曲线没有发生明显变化，但阴极极化电流随缓蚀剂浓度增加而增加，表明该缓蚀剂主要对阴极去极化起到抑制作用。此外，阴极极化曲线斜率几乎一致，表明缓蚀剂的增加并没有改变阴极反应机理。

根据所测得的极化曲线，缓蚀效率 (IE) 由下式计算得到[9]：

$$\mathrm{IE}=\frac{I_{\mathrm{corr}}^{0}-I_{\mathrm{corr}}}{I_{\mathrm{corr}}^{0}}\times 100\% \tag{2}$$





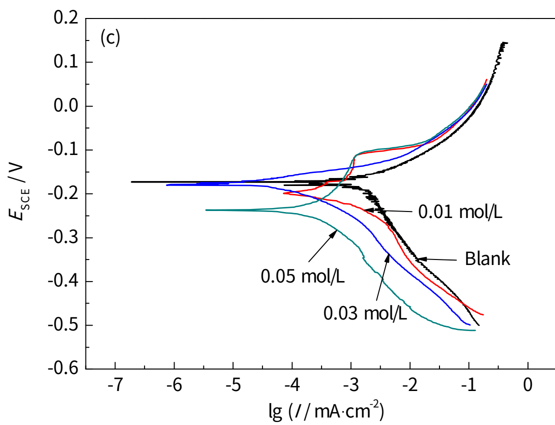


图2 X100钢在不同温度条件下在5%HCl溶液中添加不同浓度缓蚀剂的极化曲线

Fig.2 Polarisation curves for X100 steel in 5% HCl containing different concentrations of the inhibition at 293 K (a), 313 K (b) and 333 K (c)

式中，I^0_{corr}，I_{corr}分别为X100管线钢在未加入和加入缓蚀剂的腐蚀介质中的腐蚀电流密度，其拟合结果和计算结果列在表2中。

从表2中可以看出：同一温度下，X100钢的腐蚀电流密度随着缓蚀剂浓度的增大而减小，腐蚀速率降低，表明缓蚀剂对X100管线钢腐蚀产生明显的抑制作用。由图2可以看出，加入缓蚀剂的自腐蚀电位与未加缓蚀剂的自腐蚀电位差 (ΔE) 很小，即$\Delta E\approx 0$。曹楚南[10]认为，缓蚀剂在抑制腐蚀过程中，当$\Delta E\approx 0$时，此时可以判断该缓蚀剂对于腐蚀过程阳极反应和阴极反应的抑制作用接近相等。由此可见，该缓蚀剂为混合型缓蚀剂，在5%的HCl溶液中可同时抑制X100钢的阴极析氢与阳极溶解反应。

3.3 电化学阻抗谱

在20 ℃条件下，向有X100试样的5%HCl溶液中添加不同浓度缓蚀剂后所测得的Nyquist曲线和其对应的Bode曲线如图3。由图3a可以看出：不同浓度条件下Nyquist曲线均为弥散半圆，且只有一个单一的容抗弧，表明X100钢在5%盐酸溶液中的腐蚀过程由电荷转移过程控制[11,12]。

由图3b可以看出，Bode曲线中出现一个时间常数，由上述内容亦可知缓蚀剂的缓蚀效率主要由电荷转移过程控制[9,13]。图4和5为40和60 ℃时，在5%HCl溶液中添加不同浓度缓蚀剂后所测得的阻抗谱。从图4和5中可以看出随着温度的升高，对应

表2 X100钢在不同温度条件下在5%HCl溶液中添加不同浓度缓蚀剂的极化曲线拟合参数

Table 2 Polarization parameters for X100 steel in 5% HCl with various concentrations of the inhibitor at various temperatures

Temperature K	Concentration mol·L^{-1}	E_{corr} mV	I_{corr} μA·cm^{-2}	IE %
293	0	−172	141.3	---
	1×10^{-2}	−170	70.8	49.9
	3×10^{-2}	−172	63.1	55.3
	5×10^{-2}	−179	44.7	68.3
313	0	−179	501.2	---
	1×10^{-2}	−169	316.2	36.9
	3×10^{-2}	−185	263.0	47.5
	5×10^{-2}	−192	190.5	62.0
333	0	−175	1510	---
	1×10^{-2}	−197	1227.6	18.7
	3×10^{-2}	−176	798.8	47.1
	5×10^{-2}	−237	578.3	61.7

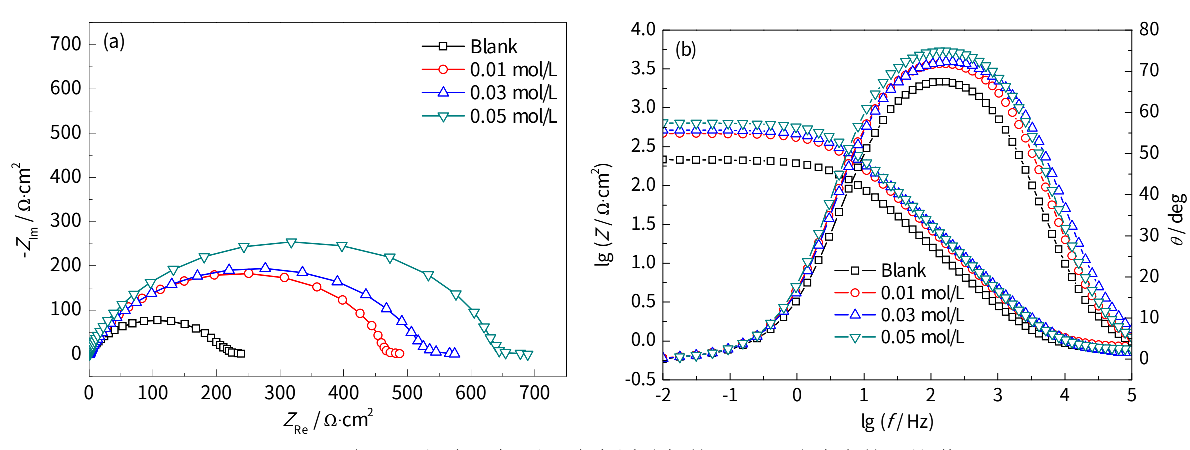


图3 20 ℃时X100钢在添加不同浓度缓蚀剂的5%HCl溶液中的阻抗谱

Fig.3 Impedance spectroscopy X100 steel in 5%HCl containing different concentrations of the inhibition at 20 ℃. (a) Nyquist, (b) Bode

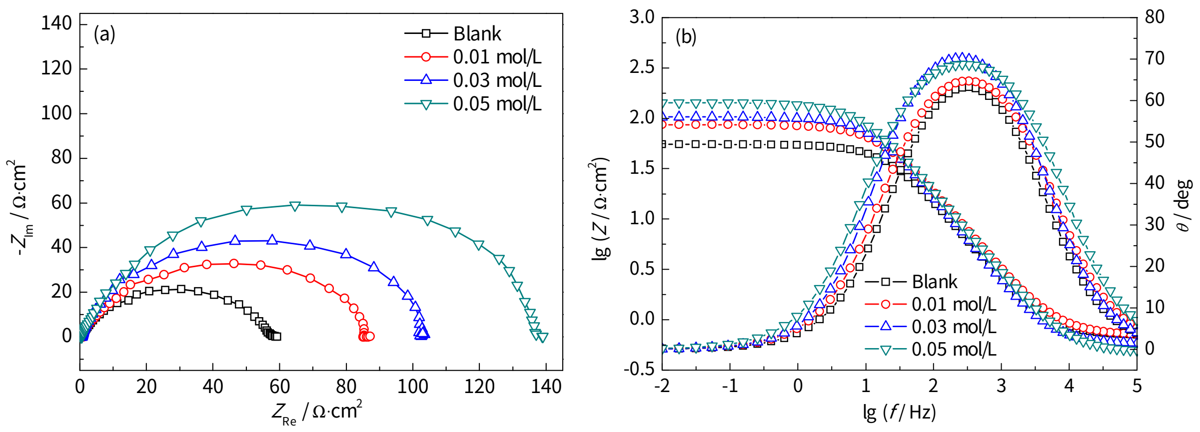


图4 40 ℃时X100钢在添加不同浓度缓蚀剂的5%HCl溶液中的阻抗谱

Fig.4 Impedance spectroscopy X100 steel in 5% HCl containing different concentrations of the inhibition at 40 ℃. (a) Nyquist, (b) Bode

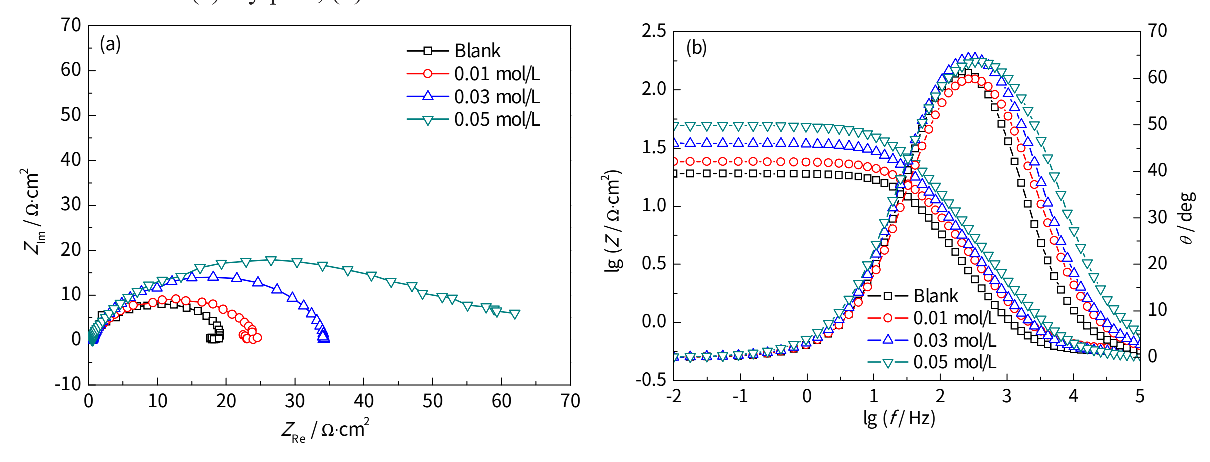


图5 60 ℃时X100钢在添加不同浓度缓蚀剂的5%HCl溶液中的阻抗谱

Fig.5 Impedance spectroscopy X100 steel in 5% HCl containing different concentrations of the inhibition at 60 ℃. (a) Nyquist, (b) Bode

浓度的Nyquist容抗弧半径明显变小，说明高温减缓了腐蚀介质溶液中缓蚀剂对X100钢的缓蚀程度。

采用如图6的等效电路来拟合实测的电化学阻抗谱，电化学阻抗谱拟合数据结果见表3，其中，缓蚀率IE根据文献[14]计算：

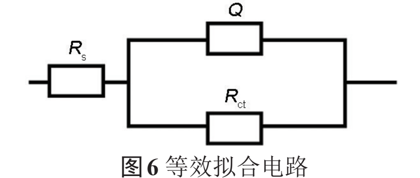
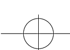


图6 等效拟合电路

Fig.6 Equivalent circuit of Nyquist plots



$$IE = \frac{R_{ct} - R_{ct}^{0}}{R_{ct}} \times 100\% \qquad (3)$$

式中，R^{0}_{ct}，R_{ct}分别表示X100钢在未加入缓蚀剂和加入缓蚀剂的腐蚀介质中的电荷转移电阻。

由表3可见，在5%HCl中加入该缓蚀剂后，X100管线钢的电荷转移电阻R_{ct}变化明显，且在同一温度条件下随着缓蚀剂浓度的增大而增大，但在相同缓蚀剂浓度条件下随着温度的增加而减小，说明此缓蚀剂在高温条件下缓蚀性能变弱，这与失重法和极化曲线所测得结果一致。

4 分析与讨论

缓蚀剂的作用是通过有机物吸附在金属表面实现的。吸附过程受有机物的化学结构、电荷在分子中的分布、金属性质和表面电荷以及侵蚀介质的性质影响[15,16]。在5%HCl溶液中添加缓蚀剂后的效率与温度的关系直观地体现在失重法所测得的数据表中，从表1中清楚看到：随着温度的升高，缓蚀剂的缓蚀效率降低。为了进一步研究温度对该缓蚀剂的影响，以$\ln W_{corr}$对$1/T$作图，结果见图7，图中直线的线性回归参数均达到了0.99以上，然后根据Arrhenius方程和过渡状态方程来计算相关的腐蚀动力学参数[17]。Arrhenius方程如下：

$$\ln W_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + A \qquad (4)$$

式中，E_a是表观活化能，R是气体常数，A是Arrhenius前因子，T是热力学温度。其中，E_a的值由图7中直线的斜率获得。过渡态式如下：

$$W_{corr} = \frac{RT}{Nh}\exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \qquad (5)$$

式中，h是Planck常量，N是Avogadro常量，ΔS为熵变，$\triangle H$为焓变。由式(5)可知，以$\ln(W_{corr}/T)$对$1/T$作图，结果见图8。X100管线钢腐蚀过程中的$\triangle H$和$\triangle S$值分别由直线的斜率$(-\triangle H/R)$和截距$[(\ln(R/Nh))+(\triangle S/R)]$计算得到，结果见表4。

由表4看出，加入缓蚀剂后X100钢在5%HCl溶液腐蚀过程中的表观活化能E_a的值增大，表明这是一种物理吸附现象[18,19]；$\triangle H$的值均为正，表明X100

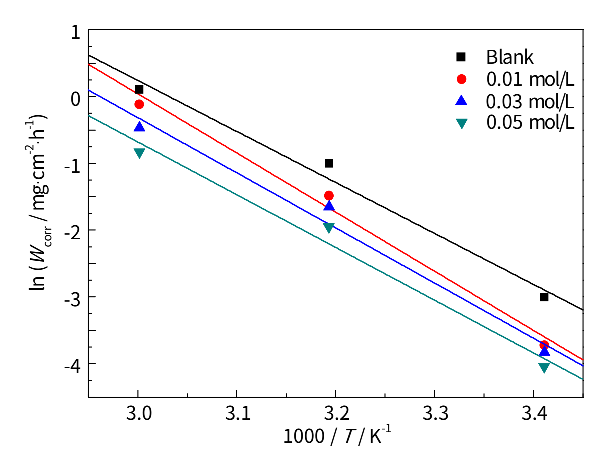


图7 不同温度下X100钢在空白和添加不同浓度缓蚀剂的5%HCl溶液中的$\ln W_{corr}$~$1/T$的关系图

Fig.7 Plots of $\ln W_{corr}$~$1/T$ for X100 steel in 5%HCl solutions with various concentrations of the inhibitor at various temperature

表3 X100钢在不同温度条件下在添加不同浓度缓蚀剂的5%HCl溶液中的阻抗谱拟合参数

Table 3 Simulative electrochemical parameters for X100 steel in solutions with various concentrations of the inhibitor at various temperature

Temperature K	concentration mol·L^{-1}	R_s Ω·cm^{-2}	Q: Y_0·10^{-4} / Ω^{-1}·cm^{-2}·s^n	Q: n	R_{ct} Ω·cm^{-2}	IE / %
293	0	0.7477	2.959	0.82	208.1	---
	1×10^{-2}	0.8222	1.527	0.85	466.6	55.4
	3×10^{-2}	0.6765	1.337	0.85	519.1	59.9
	5×10^{-2}	0.7679	1.115	0.88	628.8	66.9
313	0	0.6963	2.854	0.84	54.25	---
	1×10^{-2}	0.6958	2.434	0.83	85.94	36.8
	3×10^{-2}	0.5761	2.103	0.87	102.9	47.3
	5×10^{-2}	0.4745	2.360	0.83	142.5	61.9
333	0	0.5615	5.102	0.89	18.43	---
	1×10^{-2}	0.8564	4.427	0.85	23.1	20.2
	3×10^{-2}	0.5479	3.454	0.87	34.07	45.9
	5×10^{-2}	0.5040	3.333	0.83	49.09	62.5

钢在溶解过程中吸收热量，并且在缓蚀剂存在的情况下，金属溶解过程的势垒增大 (△H增加)；△S值均为较大的负值，这说明在金属溶解过程中，从反应物到生成络合物的过程中，体系的混乱度降低[20]。

吸附的标准自由能△G_{ads}由下式计算[21]得到：

$$\Delta G_{ads} = -RT\ln\left(55.5K_{ads}\right) \quad (6)$$

式中，55.5是1 mol/L溶液中水的浓度[21]，K_{ads}为缓蚀剂吸附过程中的平衡常数。其中，K_{ads}由下式计算：

$$K_{ads} = \frac{\theta}{c(1-\theta)} \quad (7)$$

式中，θ是表面覆盖率 (由缓蚀效率代替)，c是缓蚀剂浓度。缓蚀剂浓度为0.05 mol/L的△G_{ads}和K_{ads}的计算结果列于表5中。

从表5中看出，添加浓度为0.05 mol/L的缓蚀剂后，腐蚀过程中的△G_{ads}均为负值，这保证了吸附过程的自发性和X100表面吸附层的稳定性；表中△G_{ads}的值在−20 kJ/mol附近，这与带电粒子和带电金属之间的静电作用保持一致，即表明该吸附行为

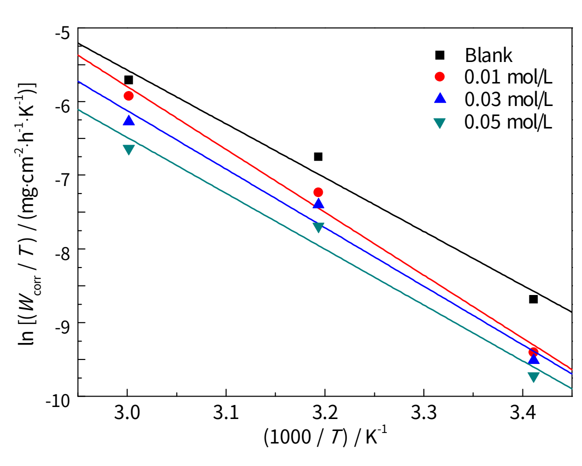


图8 不同温度下X100钢在空白和添加不同浓度缓蚀剂的5%HCl溶液中的ln(W_{corr}/T)~1/T的关系图

Fig.8 Plots of l ln(W_{corr}/T)~1/T for X100 steel in 5%HCl solutions with various concentrations of the inhibitor at various temperature

表4 X100钢在不同浓度缓蚀剂的5%HCl溶液中的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for X100 steel in 5%HCl solutions with various concentrations of the inhibitor

Concentration mol·L^{-1}	E_a kJ·mol^{-1}	△H kJ·mol^{-1}	△S J / mol·K
0	63.44	60.71	−61.75
0.01	73.60	70.93	−32.95
0.03	68.62	66.02	−50.40
0.05	65.62	63.03	−61.09

表5 X100钢在含0.05 mol/L缓蚀剂的5%HCl溶液中的平衡常数和标准自由能

Table 5 Equilibrium constant and standard free energyfor X100 steel in 5%HCl solutions with 0.05 mol/L of the inhibitor

Temperature / K	K_{ads}	△G_{ads} / kJ·mol^{-1}
293	36.5	−18.55
313	31.5	−19.43
333	30.5	−20.58

是物理吸附[22]。随着温度的升高，缓蚀效率降低，可能是由于高温破坏了缓蚀剂分子活性，导致缓蚀剂性质发生改变，最终致使吸附的膜层部分脱落。

5 结论

(1) 1-甲基-3-(4-硫酸基丁基) 咪唑盐缓蚀剂对X100管线钢在5%HCl溶液中有较强的缓蚀效率，该缓蚀剂同时抑制阴极和阳极反应，为混合型缓蚀剂。

(2) 该缓蚀剂对X100管线钢在5%HCl溶液中缓蚀效率随着缓蚀剂浓度的增加而增大，随着温度的升高缓蚀效率降低。

(3) 热力学参数计算表明该缓蚀剂的吸附机制为物理吸附。

参考文献

[1] Ward C, Minor C R, Doorbar P. Intermetallic-matrix composites-a review [J]. Intermetallics, 1996, 4(3): 217

[2] Vedage H, Ramanarayanan T A, Mumford J D, et al. Electrochemical growth of iron sulfide films in H_2S saturated chloride media [J]. Corrosion, 1993, 49(2): 114

[3] 王业飞, 由庆, 赵福麟. 一种新型咪唑啉复配缓蚀剂对A3钢在饱和CO_2盐水溶液中的缓蚀性能 [J]. 石油学报 (石油加工), 2006, 22(3): 74

[4] Cruz J, Martinez—aguilera L M R, Salcedo R. Reactivity properties of derivatives of 2-imidazoline: An ab initio DFT study [J]. Int. J. Quantum Chem., 2001, 85(4): 546

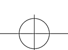
[5] Bartolomew C H, Farrauto R J. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes [M]. Hoboken, NJ: Wiley, 2006

[6] Gasparac R, Martin C R, Stupnisek-Lisac E. In situ studies of imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors. I. Activation energies and thermodynamics of adsorption [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(2): 548

[7] Gui J Z, Cong X H, Liu D, et al. Novel Br03nsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification [J]. Cataly. Commun., 2004, 5(9): 473

[8] Elkadi L, Mernari B, Traisnel M, et al. The inhibition action of 3,6-bis (2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media [J]. Corros. Sci., 2000, 42(4): 703

[9] Bentiss F, Lagrenée M, Traisnel M, et al. A simple one step synthesis of new 3,5-disubstituted-4-amino-1,2,4-triazoles [J]. J. Heterocy-



cl. Chem., 1999, 36(1): 149

[10] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 科学出版社, 2008

[11] Achouri M E, Kertit S, Gouttaya H M, et al. Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- α,ω- bis- (dimethyl tetradecyl ammonium bromide) [J]. Prog. Org. Coat., 2001, 43: 267

[12] Chetouani A, Aouniti A, Hammouti B, et al. Corrosion inhibitors for iron in hydrochloride acid solution by newly synthesised pyridazine derivatives [J]. Corros. Sci. , 2003, 45(8): 1675

[13] Musa A Y, Kadhum A A H, Mohamad A B, et al. Adsorption isotherm mechanism of amino organic compounds as mild steel corrosion inhibitors by electrochemical measurement method [J]. J. Central South Univ. Technol., 2010, 17(1): 34

[14] Solmaz R, Kardaş G, Çulha M, et al. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53 (20): 5941

[15] Saleh R, Shamseldin A. Efficiency of organic acids and their anions in retarding the dissolution of aluminium [J]. Corros. Sci., 1972, 12: 689

[16] Maayta A K, Al-Rawashdeh N A F. Inhibition of acidic corrosion of pure aluminum by some organic compounds [J]. Corros. Sci., 2004, 46(5): 1129

[17] Noor E A, Al-Moubaraki A H. Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4 [4'-(-X)-styry] pyridinium iodides/hydrochloric acid systems [J]. Mater. Chem. Phys., 2008, 110(1): 145

[18] Popova A, Sokolova E, Raicheva S, et al. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives [J]. Corros. Sci., 2003, 45 (1): 33

[19] Szauer T, Brandt A. Adsorption of oleates of various amines on iron in acidic solution [J]. Electrochim. Acta, 1981, 26(9): 1209

[20] 江依义, 陈宇, 叶正扬等. 十七烯基咪唑啉的制备及其缓蚀性能评价 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(4): 325

[21] Flis J, Zakroczymski T, Flis J, et al. Impedance study of reinforcing steel in simulated pore solution with tannin [J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143(8): 2458

[22] Bentiss F, Lebrini M, Lagrenée M. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/ 2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system [J]. Corros. Sci., 2005, 47(12): 2915

